

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 659 535 A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 94120600.5

(61) Int. Cl. 6: **B29C 47/06, F16L 11/12,
F16L 9/133**

(22) Anmeldetag: 23.12.94

(30) Priorität: 23.12.93 DE 9319880 U

(71) Anmelder: EMS-INVENTA AG
Selnaustrasse 16
CH-8001 Zürich (CH)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.06.95 Patentblatt 95/26

(72) Erfinder: Pfleger, Wolfgang, Dipl.-Ing.
Rossbodenstrasse 4
CH-7015 Tamins (CH)

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE ES FR GB IT

(74) Vertreter: Müller-Boré & Partner
Patentanwälte
Isartorplatz 6
D-80331 München (DE)

(54) **Kühlflüssigkeitsleitung.**

(57) Die Erfindung betrifft eine blasgeformte Kühlflüssigkeitsleitung aus mehreren Polymerschichten mit hoher Hydrolyse- und Berstdruckfestigkeit für Motoren, insbesondere Fahrzeugmotoren.

Es wurde festgestellt, daß sich überraschenderweise Mehrschichtleitungen mit einer Kombination von unterschiedlich wirksamen Schichten unterschiedlicher Dicke aus geeigneten Polymeren, z.B. mit einer für Kühlmittel inerten, nicht quellbaren Innenschicht und einer steifen, tragenden, besonders berstdruckfesten Außenschicht, in besonderer Weise eignen. Diese Schichten müssen miteinander verträglich oder durch eine mit den beiden Schichten verträgliche Zwischenschicht verbunden sein. Solche erfindungsgemäßen Leitungen sind bevorzugt nach Coextrusion ihrer Schichten aus den verschiedenen Polymeren und nach dem Einlegen des Rohr- oder Schlauchrohlings in eine beliebige Form, der sogenannten 3-D-Schlauchmanipulation, in bekannter Weise blasgeformt worden.

EP 0 659 535 A2

BEST AVAILABLE COPY

Die Erfindung betrifft eine blasgeformte Kühlfüssigkeitsleitung aus mehreren Polymerschichten mit hoher Hydrolyse- und Berstdruckfestigkeit für Motoren, insbesondere Fahrzeugmotoren. Kühlfüssigkeitsleitungen haben in der Regel keine einfachen, sondern eher bizarre Formen und werden oft aus Metallteilen und elastischen Zwischenstücken zusammengesetzt, um die zum Teil intensiven Vibrationen des Motors auszugleichen. Dafür werden gemäß Stand der Technik mit Fasergewebe verstärkte Gummileitungen eingesetzt. Solche bevorzugt für Fahrzeugmotoren eingesetzten Gummileitungen haben den Nachteil, daß sie einerseits relativ teuer sind und trotzdem nicht den Anforderungen, besonders bei im Motorraum entstehenden hohen Temperaturen, vollständig gewachsen sind. Nach einer Betriebsdauer, die ca. 100 000 Fahrkilometer entspricht, fallen die mechanischen Eigenschaften bereits stark ab. Noch kritischer wird die Stabilität von Kühlwassergummileitungen für zukünftige Automotormotoren, die die Temperaturen im Motorraum noch weiter ansteigen lassen als bisher, wodurch der Abfall der mechanischen Eigenschaften zusätzlich beschleunigt wird.

Kühlwasserleitungen, bestehend aus einer einzigen Polymerschicht, sog. Monoleitungen, finden bisher nur begrenzte Einsatzmöglichkeiten. Leitungen aus Polyolefinen zeigen oberhalb von 100 °C eine ungenügende Berstdruckbeständigkeit auf. Für Polyamid wird durch das starke Quellen durch Kühlfüssigkeiten oder durch Hydrolyse die Festigkeit herabgesetzt.

Aus diesem Grund wird bisher bevorzugt glasfaserverstärktes Polyamid für Teile eingesetzt, die direkt mit Kühlfüssigkeit in Kontakt kommen, da die Glasfasern den Verlust an mechanischen Eigenschaften, z. B. durch Quellung oder durch Hydrolyse, teilweise kompensieren können. Glasfaser verstärkte Rohre sind jedoch nicht flexibel.

Durch Coextrusion hergestellte einfache röhrlörmige aber flexible Mehrschicht-Kühlfüssigkeitsleitungen nach der EP 0 436 923 haben aufgrund ihrer Form nur beschränkte Einsatzmöglichkeiten. Sie können besonders gut als Zwischenstücke Verwendung finden.

Es bestand daher die Aufgabe, Kühlfüssigkeitsleitungen zu schaffen, die die genannten Nachteile nicht aufweisen.

Diese Aufgabe wird gelöst durch die Kühlfüssigkeitsleitung gemäß Anspruch 1. Sie wird speziell durch Leitungen mit variierenden Wandstärken ihrer Schichten gelöst. Für den Einsatz als Kühlfüssigkeitsleitungen für Motoren, speziell Fahrzeugmotoren eignen sich darüberhinaus besonders Leitungen mit zumindest auf Teilstücken ringförmig oder spiraling gewellter Wandung.

Es wurde festgestellt, daß sich überraschenderweise Mehrschichtleitungen mit einer Kombination

von unterschiedlich wirksamen Schichten aus geeigneten Polymeren, z.B. mit einer für Kühlmittel inerten, nicht quellbaren Innenschicht und einer steifen, tragenden, besonders berstdruckfesten Außenschicht, in besonderer Weise eignen, wenn diese Schichten in ihrer Dicke abschnittsweise den jeweiligen Anforderungen angepaßt werden können. Diese Schichten müssen miteinander verträglich oder durch eine mit den beiden Schichten verträgliche Zwischenschicht verbunden sein. Solche erfindungsgemäßen Leitungen sind bevorzugt nach Coextrusion ihrer Schichten aus den verschiedenen Polymeren und nach dem Einlegen des Rohr- oder Schlauchrohlings in eine beliebige Form, der sogenannten 3-D-Schlauchmanipulation, in bekannter Weise blasgeformt worden.

Besonders bevorzugt sind Mehrschichtleitungen mit polyolefinischer Innenschicht und Polyamid als Außenschicht. Durch die polyolefinische im Kühlmittel nicht quellbare Innenschicht wird eine hervorragende Hydrolysebeständigkeit gewährleistet. Polyamid in der Außenschicht gewährleistet eine hohe Berstdruckbeständigkeit und läßt die von den Automobil-Herstellern geforderten Werte erreichen, so daß die für Kühlfüssigkeitsleitungen aus Gummi unumgängliche textile Verstärkung entfallen kann.

Die erfindungsgemäßen Leitungen zeichnen sich dadurch aus, daß ihre Schichten aus Polymeren mit deutlich unterschiedlicher Flexibilität bestehen und daß die Flexibilität der Leitung durch abschnittsweise unterschiedliche Wandstärkenverhältnisse der Schichten variiert werden kann.

Die erfindungsgemäßen Leitungen sind wesentlich flexibler als die verstärkten Gummileitungen nach dem Stand der Technik. Erfahrungsgemäß führt das Verbiegen von glatten Rohren aus festen polymeren Materialien bei größeren Durchmessern zum Verknicken.

Eine besonders vorteilhafte Flexibilität, die sich aus der Notwendigkeit ergibt, auf engem Raum starke Leitungs-Krümmungen zu ermöglichen, zeigen Leitungen deren Wandung zumindest teilweise durch nach dem Stand der Technik bekannten Verfahren z.B. ringförmig oder spiraling gewellt wurde.

Zusätzlich Vorteile solcher erfindungsgemäßen Leitungen sind nicht nur das geringere Gewicht sondern auch die geringeren Herstellungskosten.

Berstdruckfeste Materialien für die Außenschicht sind besonders Polyamide, bevorzugt Homo- oder Copolyamide aus linearen aliphatischen Monomeren mit 6 bis 12 C-Atomen, z. B. aus Lactamen, Aminocarbonsäuren oder Diaminen und Dicarbonsäuren, oder solche aus aromatischen Monomeren mit 6 bis 12 C-Atomen, z.B. alkylierte Diamine oder Dicarbonsäuren mit 6 bis 20 C-Atomen mit einem oder mehreren Cyclohexan-Ringen, die ihrerseits über Alkylengruppen verbunden sein

können. Beispielsweise genannt seien die semikristallinen Polyamide der Reihe PA 6 bis PA 12 und der Reihen PA 6,6, bis PA 6,12 sowie PA 12,6 bis PA 12,12. Es eignen sich auch Mischungen und Blends der genannten Polyamide, wobei Qualitäten mit hohen Viskositäten bevorzugt sind.

Inerte, quellungsbeständige Polymere für die Innenschicht sind halogenierte oder nicht halogenierte Homo- oder Copolyolefine, deren Mischungen oder Blends. Bevorzugt sind neben Homopolyolefinen die Copolyolefine des Ethylen bzw. Propylen mit weiteren α -Olefinen. Geeignet sind chlorierte, besonders auch fluorierte Polyolefine und Copolyolefine und auch Polyvinylchlorid. Von besonderem Vorteil sind auch Blends aus Polyolefinen und vernetzten oder teilvernetzten Elastomeren. Für zweischichtige Leitungen müssen die Homo- oder Copolyolefine selbst reaktive, verträglich machende Gruppen tragen, wie sie z.B. durch Propfung mit α -ungesättigten Säuren bzw. ihren Derivaten oder durch geeignete Comonomere wie z.B. Acryl- oder Methacrylsäuren oder deren Derivate zu erzielen sind.

Die innere Schicht besteht vorzugsweise aus Polymeren der Gruppe ETFE, PTFE, PVDF, PPS, PPE, POM, EVOH, PBT, EVA und deren Blends.

Die innere Schicht kann aber auch mit der Außenschicht durch eine mit beiden verträgliche Zwischenschicht genügend fest verbunden werden. Auch eignen sich dafür in besonderem Maße Polyolefine oder Copolyolefine, die reaktionstähige Gruppen, besonders Carboxyl- oder Säureanhydridgruppen durch Propfung oder durch die genannten Comonomeren erhalten haben.

Der Anteil der berstdruckfesten Außenschicht beträgt 10 bis 95%, bevorzugt 25% bis 95% der Gesamtwandstärke.

Eine ganz besonders bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Kühlflüssigkeitsleitung besteht aus einer Innenschicht aus maleinsäuregepropftem Polyolefin oder Copolyolefin und einer Außenschicht aus hochviskosem Polyamid 6 oder Polyamid 12 in der Außenschicht des gewellten Teils.

Die erfindungsgemäßen Kühlflüssigkeitsleitungen zeigen bei beliebiger Formgebung durch Kombination von geeignetem flexiblen Material für die Innenschicht und steifem Material alle Variationen der Flexibilität oder der Berstdruckfestigkeit, die darüberhinaus abschnittsweise durch gezielt unterschiedliche Wanddickenverhältnisse beeinflußbar sind. Die Flexibilität kann in den gewellten Bereichen weiter erheblich verbessert sein. Dabei ist die Nahtlosigkeit der blasgeformten Leitung und der auf die Endstücke (Butzen) beschränkte geringe Anteil an Abfall ein ganz besonderer Vorteil.

Die Erfindung wird im folgenden anhand der Figuren beispielweise beschrieben; in dieser zeigt:

Fig. 1 eine schematische Ansicht einer beliebig geformten Kühlflüssigkeitsleitung
Fig. 2 einen Längsschnitt durch eine dreischichtige Kühlflüssigkeitsleitung.

5 Die Kühlflüssigkeitsleitung (1) hat eine berstdruckbeständige Außenschicht (2), eine Haftvermittlerschicht (3), eine flexible Lösungsmittelinerte Innenschicht (4) in einem steifen Bereich (5), einen halbflexiblen Bereich (6) und einen flexiblen Bereich (7) mit Wellung (8).

In einer bevorzugten Ausführung ist die Außenschicht der Kühlflüssigkeitsleitung ein Polyamid, das die erforderliche Steifigkeit und zugleich die entsprechende Berstdruckfestigkeit hat. Die Innenschicht ist eine sehr flexible und gegen Frostschutzmittel inertes Polymer, bevorzugt ein Polyolefin.

10 20 Das Wanddickenverhältnis zwischen der Innenzwischen- bzw. Außenschicht definiert die Flexibilität. In einem halbflexiblen Bereich hat die flexible Innenschicht eine vergrößerte Wandstärke. Die verringerte Dicke der Außenschicht bewirkt dadurch zugleich eine verminderte Biagesteifigkeit.

15 25 Zusätzliche Wellung ergibt eine große Flexibilität und die Möglichkeit, das Rohr um enge Radien zu biegen. Dabei wird die Berstdruckbeständigkeit durch den Well-Bereich vorgegeben. Der Vorteil der erfindungsgemäßen Kühlflüssigkeitsleitungen liegt darin, daß sehr steife Bereiche und flexible Bereiche abwechseln, die die Vibration zwischen Motor und Karosserie auffangen können. Bei Anwendung der 3-D-Schlauchmanipulation ist diese Kühlflüssigkeitsleitungs-Konstruktion in keinem Bereich durch eine Quetschnaht geschwächt.

Patentansprüche

1. Kühlflüssigkeitsleitung aus mehreren Schichten aus thermoplastisch verarbeitbaren Polymeren, dadurch gekennzeichnet, daß sie durch Extrusionsblasformen, kombiniert mit 3-D-Schlauchmanipulation, hergestellt ist.
2. Kühlflüssigkeitsleitung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Wandstärkenverhältnis der Schichten über die Länge der Leitung unterschiedlich ist.
3. Kühlflüssigkeitsleitung gemäß Anspruch 1 und 2, die zumindest aus einer inneren, gegenüber dem Kühlmittel inerten, nicht quellbaren Schicht und einer äußeren berstdruckfesten Schicht aus Polyamid besteht.
4. Kühlflüssigkeitsleitung gemäß einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekenn-

zeichnet, daß sich die Polymeren der Innen- und Außenschicht in ihrer Flexibilität deutlich unterscheiden.

5. Kühflüssigkeitsleitung gemäß einem der voranstehenden Ansprüche, bei der die äußere Schicht aus einem Homo- oder Copolyamid, aus Mischungen oder Blends derselben besteht.

6. Kühflüssigkeitsleitung gemäß Anspruch 5, bei der die Homo- oder Copolyamide aus linearen aliphatischen Monomeren mit 6 bis 12 C-Atomen, aus aromatischen Monomeren mit 6 bis 12 C-Atomen oder aus cycloaliphatischen Monomeren mit 6 bis 20 C-Atomen bestehen.

7. Kühflüssigkeitsleitung gemäß einem der voranstehenden Ansprüche, bei der die innere Schicht aus halogenierten oder nicht halogenierten Homo- oder Copolyolefinen, aus Mischungen oder Blends derselben besteht, die funktionelle mit der äußeren Schicht verträglich machende Gruppen aufweisen.

8. Kühflüssigkeitsleitung gemäß einem der voranstehenden Ansprüche, bei der die äußere Schicht aus Polyamid 6 und die innere Schicht aus einem Polyolefin oder Copolyolefin mit aufgepropften α -ungesättigten Dicarbonsäuren oder deren Derivate besteht.

9. Kühflüssigkeitsleitung gemäß einem der voranstehenden Ansprüche, bei der die innere Schicht aus halogenierten oder nicht halogenierten Homo- oder Copolyolefinen, aus Mischungen oder Blends derselben besteht, die mit der äußeren Schicht nicht verträglich sind, wobei zwischen der inneren und der äußeren Schicht eine mit diesen beiden verträgliche Zwischenschicht angeordnet ist.

10. Kühflüssigkeitsleitung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, bei der die innere Schicht aus chlorierten oder fluorierten Homo- oder Copolyolefinen oder aus PVC besteht.

11. Kühflüssigkeitsleitung gemäß einem der voranstehenden Ansprüche, bei der die mit der äußeren Schicht verträgliche innere oder Zwischenschicht ein durch Propfung oder Copolymerisation mit funktionellen Gruppen versehenes Polyolefin bzw. Copolyolefin ist.

12. Kühflüssigkeitsleitung gemäß einem der voranstehenden Ansprüche, bei der die Wandstärke der äußeren berstdruckfesten Schicht 10% bis 95%, bevorzugt 25% bis 95% der Gesamt-

wandstärke ausmacht.

13. Kühflüssigkeitsleitung gemäß einem der voranstehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, daß sie zumindest auf einem Teilstück ein ring- oder spiralförmig gewellte Wandung aufweist.

14. Kühflüssigkeitsleitung gemäß einem der voranstehenden Ansprüche, bei der die innere Schicht aus Polymeren der Gruppe ETFE, PTFE, PVDF, PPS, PPE, POM, EVOH, EVA, PBT und deren Blends besteht.

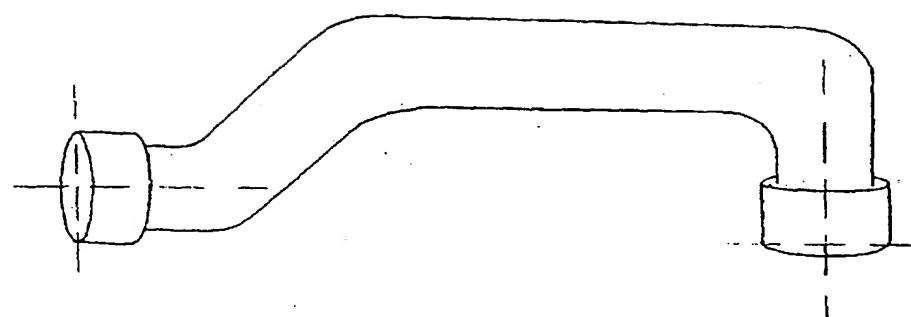


FIG 1

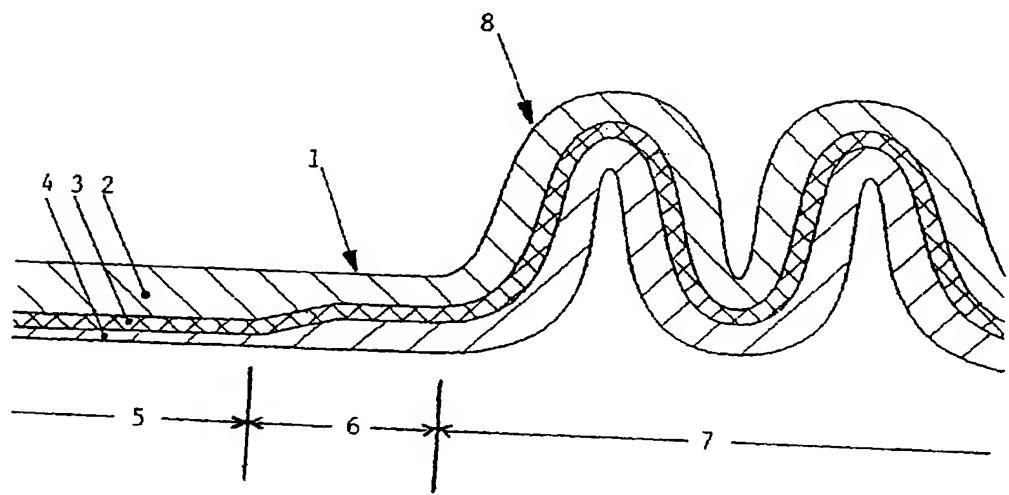


FIG 2



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: 0 659 535 A3

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 94120600.5

51 Int. Cl. 6: B29C 47/06, F16L 11/12,
F16L 9/133, B29C 49/42

22 Anmeldetag: 23.12.94

30 Priorität: 23.12.93 DE 9319880 U

71 Anmelder: EMS-INVENTA AG
Selinaustrasse 16
CH-8001 Zürich (CH)

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.06.95 Patentblatt 95/26

72 Erfinder: Pfleger, Wolfgang, Dipl.-Ing.
Rossbodenstrasse 4
CH-7015 Tamins (CH)

84 Benannte Vertragsstaaten:
DE ES FR GB IT

74 Vertreter: Müller-Boré & Partner
Patentanwälte
Graflinger Strasse 2
D-81671 München (DE)

88 Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: 29.11.95 Patentblatt 95/48

54 Kühlflüssigkeitsleitung.

57 Die Erfindung betrifft eine blasgeformte Kühlflüssigkeitsleitung aus mehreren Polymerschichten mit hoher Hydrolyse- und Berstdruckfestigkeit für Motoren, insbesondere Fahrzeugmotoren.

Es wurde festgestellt, daß sich überraschenderweise Mehrschichtleitungen mit einer Kombination von unterschiedlich wirksamen Schichten unterschiedlicher Dicke aus geeigneten Polymeren, z.B. mit einer für Kühlmittel inerten, nicht quellbaren Innenschicht und einer steifen, tragenden, besonders berstdruckfesten Außenschicht, in besonderer Weise eignen. Diese Schichten müssen miteinander verträglich oder durch eine mit den beiden Schichten verträgliche Zwischenschicht verbunden sein. Solche erfindungsgemäßen Leitungen sind bevorzugt nach Coextrusion ihrer Schichten aus den verschiedenen Polymeren und nach dem Einlegen des Rohr- oder Schlauchrohlings in eine beliebige Form, der sogenannten 3-D-Schlauchmanipulation, in bekannter Weise blasgeformt worden.

EP 0 659 535 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 94 12 0600

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE					
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.4)		
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9416 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A32, AN 94-124576 & JP-A-63 158 382 (KINUGAWA RUBBER IND CO LTD) , 1.Juli 1988 * Zusammenfassung; Abbildungen * ---	1-14	B29C47/06 F16L11/12 F16L9/133 B29C49/42		
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 7842 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A32, AN 78-75487A & JP-A-53 105 563 (ONDALL SYSTEM KK) , 13.September 1978 * Zusammenfassung * ---	1-14			
A	WO-A-89 04755 (HORDA AB) 1.Juni 1989 * Anspruch 1; Abbildungen * ---	1			
D,A	EP-A-0 436 923 (INVENTA AG) 17.Juli 1991 * das ganze Dokument * ---	1-14			
A	EP-A-0 428 834 (CAPRAND & BRUNNHOFER) 29.Mai 1991 * Anspruch 1 * ---	14	B29C F16L		
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9239 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A88, AN 92-320031 & JP-A-04 224 384 (TOKAI RUBBER IND LTD) , 13.August 1992 * Zusammenfassung * -----	14			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt					
Rechercherort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer			
DEN HAAG	28.September 1995	Attalla, G			
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE					
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundätze				
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist				
A : technologischer Hintergrund	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument				
O : nichtschriftliche Offenbarung	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument				
P : Zwischenliteratur	A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument				

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)